



# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-209535

(43)Date of publication of application : 03.08.1999

(51)Int.Cl.

C08L 23/12  
C08K 7/02  
//C08L 23/12  
C08L 23:00  
C08L 21:00  
C08L 77:00 )

(21)Application number : 10-013596

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 27.01.1998

(72)Inventor : YAMAMOTO SHINJI  
ASANO YUKIHIKO  
ODA DENICHI

## (54) THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION REINFORCED WITH POLYAMIDE FIBER AND ITS PRODUCTION

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermoplastic elastomer composition reinforced with polyamide fiber and having excellent scratch resistance, linear expansion coefficient and mechanical properties.

SOLUTION: This polyamide fiber-reinforced thermoplastic elastomer composition is composed of (A) 5-20 pts.wt. of a fiber-reinforced thermoplastic composition comprising (a) a polyolefin, (b) a rubbery polymer and (c) a thermoplastic polyamide fiber and (B) 95-80 pts.wt. of a polypropylene-based thermoplastic elastomer.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.01.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 26.04.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-209535

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月3日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

F I

C 0 8 L 23/12

C 0 8 L 23/12

C 0 8 K 7/02

C 0 8 K 7/02

// (C 0 8 L 23/12

23:00

21:00

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平10-13596

(22) 出願日

平成10年(1998) 1月27日

(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市西本町 1 丁目12番32号

(72) 発明者 山本 新治

千葉県市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部興  
産株式会社高分子研究所

(72) 発明者 浅野 之彦

千葉県市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部興  
産株式会社高分子研究所

(72) 発明者 尾田 傳一

千葉県市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部興  
産株式会社高分子研究所

(54) 【発明の名称】 ポリアミド繊維強化熱可塑性エラストマー組成物とその製造法

(57) 【要約】

【課題】耐傷付性、線膨張係数や機械的性質に優れるポリアミド繊維強化熱可塑性エラストマー組成物を提供することを目的とする。

【解決手段】(a) ポリオレフィン、(b) ゴム状ポリマー及び(c) 熱可塑性ポリアミド繊維からなる(A) 繊維強化熱可塑性組成物 5 ~ 20 重量部と(B) ポリプロピレン系熱可塑性エラストマー 95 ~ 80 重量部からなるポリアミド繊維強化熱可塑性エラストマー組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 以下の(a)～(c)からなる繊維強化熱可塑性組成物5～20重量部と(a)ポリオレフィン100重量部、(b)ゴム状ポリマー10～400重量部及び、(c)熱可塑性ポリアミド繊維10～400重量部、(B)ポリプロピレン系熱可塑性エラストマー95～80重量部からなることを特徴とするポリアミド繊維強化熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項2】 (a)ポリオレフィン、(b)ゴム状ポリマー及び(c)熱可塑性ポリアミドを熔融混練して押出し、ドラフトを掛けて引取り延伸又は圧延することにより(a)ポリオレフィンと(b)ゴム状ポリマーからなるマトリックス中に熱可塑性ポリアミドを平均繊維径1 $\mu$ m以下の繊維状に分散させた(A)繊維強化熱可塑性組成物と(B)ポリプロピレン系熱可塑性エラストマーを混練することを特徴とする請求項1記載のポリアミド繊維強化熱可塑性エラストマー組成物の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリアミド繊維強化熱可塑性エラストマー組成物であり、耐傷付性、低線膨張率、機械的性質に優れたポリアミド繊維強化熱可塑性エラストマー組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ポリオレフィン、特にポリプロピレン系樹脂は軽くて耐熱性や機械的性質が優れているので近年自動車の各部に使用されることが多い。例えば自動車内装材としてポリ塩化ビニル代替としてポリオレフィン系熱可塑性エラストマーが使われるようになってきた。特公平1-14023号公報にはポリ塩化ビニル代替としてポリオレフィン系熱可塑性エラストマーが開示されている。機械的特性に優れると共に燃焼時に有害なガスを発生しないので環境に優しくリサイクルにも好適である。

【0003】 特開平7-238189号公報にはポリオレフィンとゴム状ポリマーをマトリックスとして熱可塑性ポリアミド繊維を微細な繊維として分散させた組成物が開示されている。熱可塑性組成物の剛性や強度を向上させるばかりか作業性がよく、ペレットとして熱可塑性樹脂と容易に混練することができる特徴を有している。ポリオレフィン系樹脂とエチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合ゴムとのブレンド体を動的に熱処理して得られる熱可塑性組成物(特公昭53-34210号公報、特公昭56-15741号公報)が開示され成形加工や押出加工できる旨記載されている。更にこれらの熱可塑性組成物にポリオレフィンをブレンドして、耐熱性や引張特性を低下せることなく流動性が改善された熱可塑性エラストマー組成物(特公昭56-15740号公報)が開示されている。過酸化物架橋型オレフィン系共重合ゴム、過酸化物架橋型オレフィン系樹脂及び過酸化物非架

橋型炭化水素ゴムを架橋剤と共に動的に熱処理した熱可塑性エラストマー(特公昭62-59139号公報)が開示され、大型肉厚製品の成形に好適であると記載されている。ポリオレフィン系樹脂とエチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合ゴムとを熔融押出された熱可塑性エラストマーから得られるエンボス加工された表層面を有する積層体は軽量性、柔軟性、耐傷付性などに優れる(特公平01-14023号公報)と記載されている。しかし、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマーの加工性や耐傷付性、線膨張係数、機械的特性がポリ塩化ビニルに比較して劣る。特に耐傷付性が劣るのでその改良が望まれている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記の問題を解決して加工性や耐傷付性、線膨張係数、機械的特性に優れたポリアミド繊維強化熱可塑性エラストマー組成物を提供することを目的とする。

## 【0005】

【発明が解決しようとする手段】 本発明によれば、

(A) 繊維強化熱可塑性組成物5～20重量部と(B) ポリプロピレン系熱可塑性エラストマー95～80重量部からなるポリアミド繊維強化熱可塑性エラストマー組成物が提供される。その(A) 繊維強化熱可塑性組成物は(a)ポリオレフィン100重量部、(b)ゴム状ポリマー10～400重量部及び(c)熱可塑性ポリアミド繊維10～400重量部からなり、熱可塑性ポリアミドが繊維状に分散していることを特徴とする。更に(a)ポリオレフィン、(b)ゴム状ポリマー及び(c)熱可塑性ポリアミド繊維を熔融・混練して押出し、ドラフトを掛けて引取り延伸又は圧延することにより(a)ポリオレフィンと(b)ゴム状ポリマーからなるマトリックス中に(c)ポリアミドを平均繊維径1 $\mu$ m以下の繊維状に分散させた(A) 繊維強化熱可塑性組成物と(B) ポリプロピレン系熱可塑性エラストマーを混練するポリアミド繊維強化熱可塑性エラストマー組成物の製造法が提供される。

## 【0006】

【発明の実施の形態】 以下、本発明のポリアミド繊維強化熱可塑性エラストマー組成物及びその製造法における構成成分を説明する。ポリアミド繊維強化熱可塑性エラストマー組成物は、(a)ポリオレフィン、(b)ゴム状ポリマー及び(c)熱可塑性ポリアミド繊維からなる(A) 繊維強化熱可塑性組成物と(B) ポリプロピレン系熱可塑性エラストマーからなる。これらの各成分を具体的に説明する。(a)成分はポリオレフィンであって、80～250℃の範囲の融点のものが好ましい。又、50℃以上、特に好ましくは50～200℃のピカット軟化点を有するものも用いられる。このような好適な例としては、炭素数2～8のオレフィンの単独重合体や共重合体、及び、炭素数2～8のオレフィンとスチレ

ンやクロロスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物との共重合体、炭素数2~8のオレフィンと酢酸ビニルとの共重合体、炭素数2~8のオレフィンとアクリル酸あるいはそのエステルとの共重合体、炭素数2~8のオレフィンとメタアクリル酸あるいはそのエステルとの共重合体、及び炭素数2~8のオレフィンとビニルシラン化合物との共重合体が好ましく用いられるものとして挙げられる。

【0007】ポリオレフィンの具体例としては、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレンブロック共重合体、エチレン-プロピレンランダム共重合体、ポリ4-メチルペンテン-1、ポリブテン-1、ポリヘキセン-1、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-アクリル酸プロピル共重合体、エチレン-アクリル酸ブチル共重合体、エチレン-アクリル酸2-エチルヘキシル共重合体、エチレン-アクリル酸ヒドロキシエチル共重合体、エチレン-ビニルトリメトキシシラン共重合体、エチレン-ビニルトリエトキシシラン共重合体、エチレン-ビニルシラン共重合体、エチレン-スチレン共重合体、及びプロピレン-スチレン共重合体などがある。又、塩素化ポリエチレンや臭素化ポリエチレン、クロルスルホン化ポリエチレンなどのハロゲン化ポリオレフィンも好ましく用いられる。

【0008】これら(a)成分のポリオレフィンのなかで特に好ましいものとしては、高密度ポリエチレン(HDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)、ポリプロピレン(PP)、エチレン-プロピレンブロック共重合体、エチレン-プロピレンランダム共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、エチレン-アクリル酸エチル共重合体(EEA)、及びエチレン-ビニルアルコール共重合体が挙げられ、中でもメルトフローレイト(MFR)が0.2~50g/10分の範囲のもの、最も好ましいものとし1~50g/10分の範囲のもので挙げられる。これらは1種のみ用いてもよく、2種以上を組合せてもよい。

【0009】(b)成分はゴム状ポリマーであって、ガラス転移温度が0℃以下のもの、好ましくはガラス転移温度が-20℃以下のものである。このようなものとしては天然ゴム、イソプレングム、ブタジエングム、スチレン-ブタジエングム、アクリロニトリル-ブタジエングム、ブチルゴム、塩素化ブチルゴム、臭素化ブチルゴム、クロロプレングム、ニトリル-クロロプレングム、ニトリル-イソプレングム、アクリレート-ブタジエングム、ビニルピリジン-スチレン-ブタジエングム、スチレン-クロロプレングム、スチレン-イソプレング

ム、カルボキシル化スチレン-ブタジエングム、カルボキシル化アクリロニトリル-ブタジエングム、スチレン-ブタジエンブロックゴム、スチレン-イソプレンブロックゴム、カルボキシル化スチレン-ブタジエンブロックゴム、カルボキシル化スチレン-イソプレンブロックゴムなどのジエン系ゴム、エチレン-プロピレングム、エチレン-プロピレン-ジエングム、塩素化ポリエチレングム、クロルスルホン化ポリエチレングム、エチレン-酢酸ビニルゴムなどのポリオレフィン系エラストマー、アクリルゴム、エチレン-アクリルゴム、ポリ塩化フッ素化エチレングム、フッ素化ゴム、水素化アクリロニトリル-ブタジエングムなどのポリメチレン結合含有型ゴム、エピクロルヒドリングム、エチレンオキシド-エピクロルヒドリン-アリルグリシジルエーテルゴム、プロピレンオキシド-アリルグリシジルエーテルゴムなどの主鎖酸素含有型ゴム、ポリフェニルメチルシロキサン、ポリジメチルシロキサン、ポリメチルエチルシロキサンなどのシリコンゴム、ニトロソゴム、ポリエステルウレタンゴム、ポリエーテルウレタンゴムなどの主鎖炭素原子、窒素原子及び酸素原子含有型ゴムなどが挙げられる。また、これらのゴムをエポキシ変性したものやシラン変成或いはマレイン化変性したものも使用される。

【0010】(c)成分は主鎖中にアミド基を有する熱可塑性ポリアミド(以下、ポリアミド)であり、融点135~350℃の範囲のものが用いられ、しかも(a)成分のポリオレフィンの融点より高いものであり、中でも融点160~265℃の範囲のものが好ましい。かかる(c)成分としては、押出し及び延伸によって強靱な繊維を与えるポリアミドが好ましいものとして挙げられる。

【0011】ポリアミドの具体例としてはナイロン6、ナイロン66、ナイロン6-ナイロン66共重合体、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン46、ナイロン11、ナイロン12、ナイロンMXD6、キシリレンジアミンとアジピン酸との重縮合体、キシリレンジアミンとピメリン酸との重縮合体、キシリレンジアミンとスベリン酸との重縮合体、キシリレンジアミンとアゼライン酸との重縮合体、キシリレンジアミンとセバシン酸との重縮合体、テトラメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、ヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、オクタメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、トリメチルヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、デカメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、ウンデカメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、ドデカメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、テトラメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、ヘキサメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、オクタメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、トリメチルヘキサメチレンジアミンとイソフタル酸

の重縮合体、デカメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、ウンデカメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、及びドデカメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体などが挙げられる。

【0012】これらのポリアミドの内、特に好ましい具体例としては、ナイロン6 (PA6)、ナイロン66 (PA66)、ナイロン12 (PA12)、ナイロン6-ナイロン66共重合体などが挙げられる。これらの1種又は2種以上でもよい。これらのポリアミドは、10,000~200,000の範囲の分子量を有していることが好ましい。

【0013】繊維を補強剤として有機材料マトリックスとする複合材を改質するためには両者の界面に介在して結合させる橋渡しの役割をするものとして、シランカップリング剤、不飽和カルボン酸、及び有機過酸化物が使用される。(a)成分や(b)成分をゲル化させることが少ないシランカップリング剤が最も好ましい。シランカップリング剤の具体例としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリアセチルシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルエチルジエトキシシラン、N-β-(アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β-(アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β-(アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-β-(アミノエチル)アミノプロピルエチルジメトキシシラン、N-β-(アミノエチル)アミノプロピルエチルジエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-[N-(β-メタクリロキシエチル)-N,N-ジメチルアンモニウム(クロライド)]プロピルメトキシシラン及びスチリルジアミノシランなどが挙げられる。中でもアルコキシ基などから水素原子を奪って脱離し易い基及び又は極性基とビニル基とを有するものが特に好ましく用いられる。

【0014】シランカップリング剤は、(a)成分と(b)成分100重量部に対し0.1~5.5重量部の範囲が好ましく、特に好ましくは0.2~3.0重量部の範囲である。シランカップリング剤の量が0.1重量部よりも少ないと、強度の高い組成物が得られず、シランカップリング剤の量が5.5重量部よりも多いと弾性率に優れた組成物が得られない。シランカップリング剤の量が0.1重量%より少ないと、(a)成分及び(b)成分との間に強固な結合が形成されず、強度の低

い組成物しか得られない。一方、シランカップリング剤の量が5.5重量%より多いと、成分(b)は良好な微細繊維にならないので、やはり弾性率に劣る組成物しか得られない。

【0015】シランカップリング剤を用いる場合は有機過酸化物を併用することができる。有機過酸化物を併用することにより(a)成分の分子鎖にラジカルが形成されシランカップリング剤と反応することにより(a)成分とシランカップリング剤の反応は促進されるからである。有機過酸化物の使用量は(a)成分100重量部に対して0.01~1.0重量部である。有機過酸化物としては1分間の半減期温度が、(a)成分の融点或いは(c)成分の融点のいずれか高い方と同じ温度ないし、この温度より30℃程高い温度範囲であるものが好ましく用いられる。具体的には1分間の半減期温度が110~200℃程度のものが好ましく用いられる。

【0016】有機過酸化物の具体例としてはジ-α-クミルパーオキシド、1,1-ジ-tert-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキサン、2,2-ジ-tert-ブチルパーオキシブタン、n-ブチル4,4-ジ-tert-ブチルパーオキシバレリネート、2,2-ビス(4,4-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキサン)プロパン、2,2,4-トリメチルベンチルパーオキシネオデカネート、α-クミルパーオキシネオデカネート、tert-ブチルパーオキシネオヘキサネート、tert-ブチルパーオキシピバレート、tert-ブチルパーオキシアセート、tert-ブチルパーオキシラウレート、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、tert-ブチルパーオキシイソフタレートなどが挙げられる。中でも1分間の半減期温度が溶融混練温度ないしこの温度より30℃程高い温度の範囲であるもの、具体的には1分半減期温度が80~260℃程度のものが好ましく用いられる。

【0017】(c)成分はその殆どが微細な繊維として、(a)成分と(b)成分とがマトリックスを形成していて、そのマトリックス中に均一に分散している。具体的にはその70重量%、好ましくは80重量%、特に好ましくは90重量%以上が微細な繊維として分散している。(c)成分の繊維は、平均繊維径が1μm以下で平均繊維長が100μm以下であることが好ましい。アスペクト比(繊維長/繊維径の比)は20以上であり、1,000以下であることが好ましい。そして、(a)成分は(b)成分と(c)成分のいずれともシランカップリング剤を介して界面で結合している。シランカップリング剤の持つビニル基、グリシドキシ基、メタクリル基、アミノ基、メルカプト基などの有機官能基と、塩素やアルコキシ基などは有機材マトリックスと補強剤の繊維の界面に介在して両者を結合させる橋渡しの役割をする。

【0018】(a)成分、(b)成分及び(c)成分の

割合は、(a)成分は100重量部に対して(b)成分は10~400重量部、特に好ましくは20~200重量部である。(a)成分は100重量部に対して(b)成分は10重量部より少ないと耐衝撃性に優れた組成物が得られないし、一方、400重量部を超えるとゴムらしさが得られない。(c)成分は(a)成分は100重量部に対して10~400重量部である。(c)成分の割合が10重量部より少ないと弾性率或いは強度などの補強効果が少なく、また(c)成分の割合が400重量部より多いと成形品の表面光沢が損なわれる。

【0019】(B)成分のプロピレン系熱可塑性エラストマーは結晶性ポリプロピレンをハードセグメントとして、エチレン-プロピレンゴムやエチレン-プロピレン-ジエンゴムをソフトセグメントとしてポリマーブレンドで調製された熱可塑性エラストマーである。ハードセグメントの結晶性ポリプロピレンとしては、プロピレンホモポリマー、エチレン-プロピレンブロック共重合体、エチレン-プロピレンランダム共重合体などである。ソフトセグメントのエチレン-プロピレンゴムやエチレン-プロピレン-ジエンゴムのムーニー粘度は10~150、ヨウ素価は30以下、エチレン含有量は68~85重量%であり、ジエン成分としてはシクロペンタジエンや5-エチリデン-2-ノルボルネン、1,4-ヘキサジエンである。ハードセグメントとソフトセグメントの割合は、ハードセグメントが30~75重量%、ソフトセグメントが70~25重量%の範囲であり、この範囲以外を越えると本願の目的を達成できない。熱可塑性エラストマーの製造方法としては、ハードセグメントとソフトセグメントとのポリマーブレンドにより調整される。単純ブレンド、共重合又は重合ブレンド、有機過氧化物との動的架橋による部分架橋と完全架橋によるものがある。このようなポリプロピレン系熱可塑性エラストマーの具体例としては住友化学工業社製の住友TPE、三井化学社製のミラストマー、グドマー、三菱化学社製のサーモラン、旭化成工業社製のDEFLIX、日本ポリオレフィン社製のソフトレックスEL、トクヤマ社製のPERやモンサント社製のサントブレンなどが挙げられる。部分架橋されている三井化学社製のミラストマーが好ましい。

【0020】次に本発明のポリアミド繊維強化熱可塑性エラストマー組成物の製造法について説明する。以下の工程から製造される。

(1) (a)成分と(b)成分とシランカップリング剤とを熔融混練してマトリックスを調製する工程、(2) 上記マトリックスを(c)成分と熔融混練し、(c)成分とマトリックスを化学変成する工程、(3) 上記化学変性物を(a)成分の融点以上で、しかも(c)成分の融点以上で押出しつつ、(a)成分の融点以上でしかも(c)成分の融点以下でドラフトをかけつつ延伸又は圧延した(A)成分を得る工程、(4) (A)成分と

(B)成分とを熔融混練する工程により製造できる。以下に具体的に説明する。

【0021】(1)工程について説明する。(a)成分のポリオレフィンと(b)成分のゴム状ポリマーをシランカップリング剤と共に熔融混練してマトリックスを調製する。熔融混練温度は(a)成分の融点以上である。融点より30℃高い温度である。融点より30℃高い温度で熔融混練するとよい。(a)成分と(b)成分はシランカップリング剤で変性される。熔融混練は樹脂やゴムの混練に通常用いられている装置で行うことができる。このような装置としてはバンバリー型ミキサー、ニーダー、ニーダーエキストルーダー、オープンロール、一軸混練機、二軸混練機などが用いられる。これらの装置の中では短時間で且つ連続的に熔融混練が行える点で二軸混練機が最も好ましい(以下の工程も同様である)。

【0022】(2)工程はマトリックスを(c)成分のポリアミドと熔融混練し(c)成分とマトリックスを化学変成する工程である。(a)成分及び(c)成分の融点以上の温度である。(c)成分の融点より10℃以上高い温度である。シランカップリング剤は既に添加されているので使用しても使用しなくてもよい。(a)成分、(b)成分及び(c)成分は相互に化学変性される。

【0023】(3)工程は上記化学変性物を(a)成分の融点以上で、しかも(c)成分の融点以上で押出しつつ、引き続き(a)成分の融点以上でしかも(c)成分の融点以下でドラフトをかけつつ延伸又は圧延した

(A)成分を得る工程である。この工程において得られた混練物を紡糸口金或いはインフレーションダイ又はTダイから押出す。紡糸押出は(a)成分及び(c)成分の融点より高い温度で実施する必要がある。具体的には、(c)成分の融点より高い温度、この融点より30℃高い温度の範囲で実施することが好ましい。ドラフトをかけつつ延伸又は圧延する工程は(c)成分の融点より低い温度で行う。高い温度で行うと混練物は(a)成分及び(b)成分からなるマトリックス中に(c)成分の微細な粒子が分散した構造にはならない。従って、かかる混練物を紡糸・延伸しても、(c)成分は微細な繊維にはなり得ない。(c)成分の融点より低い温度で延伸又は圧延する必要がある。この工程のドラフトをかけつつ延伸又は圧延するは、紡糸口金内速度より巻取速度を高くとり、巻取速度/紡糸口金内速度の比(ドラフト比)は1.5~100の範囲、好ましくは2~50、更に好ましくは3~30である。この他、紡糸混合物を圧延ロールになどで連続的に圧延してもよい。更に熔融混練物をインフレーション用ダイやTダイから押し出しつつドラフトを掛けつつロールなどで巻き付けることによっても実施することができる。また、ドラフトを掛けつつ巻き取る代わりに圧延ロールなどで圧延しても(A)

繊維強化熱可塑性組成物を得られる。また、延伸又は圧延した組成物を室温に冷却してペレット化することにより樹脂やゴム成分などを追加して均一に混練できるから、(A) 繊維強化熱可塑性組成物をペレット状のものをを用いることが好ましい。ペレット状の組成物を用いれば、(B) 成分の熱可塑性エラストマーもペレット状であるので相互に均一に混練でき、微細な繊維が均一に分散した熱可塑性エラストマー組成物が容易に得られることになる。

【0024】(4) 工程は上記で得られた(A) 成分と(B) 成分のポリプロピレン系熱可塑性エラストマーとを混練する。混練は(c) 成分が溶融してしまわないことが重要であり、(c) 成分の融点以下でしかも(a) 成分及び(B) 成分の融点以上であることが必要である。(B) 成分のポリプロピレンやエチレン-プロピレン系ゴムが劣化しない温度で行うことが必要で通常は60~200℃、好ましくは160~200℃で行えば充分である。また、(B) 成分のハードセグメント及びソフトセグメントが(A) 成分の(a) 成分及び(b) 成分と全く同じである場合は(A) 成分の製造時にハードセグメント及びソフトセグメントを(a) 成分及び

(b) 成分と同時に加えて混練して上記の操作を行っても本願のポリアミド繊維強化熱可塑性エラストマー組成物が容易に得られる。

【0025】上記各(1)、(2) 及び(3) 工程は工程毎に分離して説明したが、(a) 成分、(b) 成分、及び(c) 成分とカップリング剤を供給できる第1供給口、第2供給口、第3供給口及び第4供給口を有し、且つ各供給口に対応する第1混練帯、第2混練帯、第3混練帯及び第4混練帯を有する二軸混練機を用いて一括して連続的なプロセスで処理することも可能である。そうすることにより経済的、安定した、安全な製造方法になる。

【0026】本発明のポリアミド繊維強化熱可塑性エラストマー組成物には、このほかカーボンブラック、ホワイトカーボン、活性炭酸カルシウム、超微粒子珪酸マグネシウム、ハイスチレン樹脂、フェノール樹脂、リグニン、変成メラミン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油樹脂などの粘着付与剤、炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、クレー、亜鉛華、珪草土、再生ゴム、粉末ゴム、エポナイト粉など各種の充填剤、アミン・アルデヒド類、アミン・ケトン類、アミン類、フェノール類、イミダゾール類、含硫黄系酸化防止剤、含燐系酸化防止剤などの安定剤及び各種顔料を含んでいてもよい。

【0027】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示して、本発明についてより具体的に説明するが本発明はこれらの実施例の範囲に限定されるものではない。実施例及び比較例において、繊維強化熱可塑性組成物及びポリアミド繊維強化熱可塑性エラストマー組成物の物性は以下のようにし

て測定した。

繊維形状：：形態・分散性と平均繊維径：樹脂組成物をトルエンに溶解して繊維分を取り出し洗浄した後走査型電子顕微鏡で観察し、微細な繊維で分散している場合は分散性良好として、分散した微細繊維200本について、上記の走査型電子顕微鏡で繊維径を測定し、その平均を求めて平均繊維径とした。

引張強度・引張弾性率・伸び：：JIS K 6760に準じて温度23℃、引張速度200mm/minで、引張強度、引張弾性率及び伸びを求めた。

線膨張係数：：ASTM D 696に準じて30~120℃の温度範囲で測定した。

耐傷付性：：百円硬貨で試験片面を引っかきテストを行って目視で判定した。

○；殆ど傷が付かない、△；わずかに傷が付く、×；傷付が激しい。

【0028】〔参考例1〕(a) 成分としてポリプロピレン〔グラントポリマー社製、J105W、融点166℃、MFR=9.0(g/10min)〕100重量部に(b) 成分としてEPDM〔三井石油化学工業社製、EPT4021、ML=24、ヨウ素価=22〕25重量部を用い、シランカップリング剤としてγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン1.0重量部、有機過酸化物としてn-ブチル-4,4-ビス(t-ブチルパーオキシ)バレート0.1重量部をバンバリーミキサーで溶融混練して170℃でダンプ後、これをペレタイズした。これと(c) 成分としてナイロン66〔宇部興産社製、UBEナイロン2022B、融点245℃、分子量22,000〕50重量部と粘着付与剤〔田岡化学工業社製、タッキファイヤーEP-20〕2重量部を245℃に設定した二軸押出機で紐状に押出し室温でドラフト比10を掛けつつペレット化した。得られた

(A) 成分の繊維強化熱可塑性組成物のペレットを熱トルエンでポリプロピレンを溶出した。不溶分は攪拌羽根にまとわりつかなかった。不溶分は走査型電子顕微鏡で観察すると平均径が0.5μmの微細な繊維状であった。

【0029】〔参考例2〕(b) 成分としてEPDM15重量部を用い、(c) 成分としてナイロン66) 300重量部とした他は参考例1と同様にして、(A) 成分の繊維強化熱可塑性組成物のペレットを得た。ペレットの熱トルエン不溶分の繊維は平均径が0.6μmの微細な繊維であった。結果を表1に示した。

【0030】〔参考例3〕(b) 成分としてEPDM100重量部を用い、(c) 成分としてナイロン66を300重量部とした他は参考例1と同様にして、(A) 成分の繊維強化熱可塑性組成物のペレットを得た。ペレットの熱トルエン不溶分の繊維は平均径が0.7μmの微細な繊維であった。参考例1~3の繊維の平均径を表1に示した。

【0031】

【表1】

No. 12 PA繊維強化TPE組成物

【表1】

成分(重量部)	参考例1	2	3
(a) PP	100	100	100
(A) (b) EPDM	25	15	100
(c) PA66	50	300	300
繊維径 $\mu\text{m}$	0.5	0.6	0.7

【0032】【実施例1】表2に示した配合によって参考例1で得られた(A)成分の繊維強化熱可塑性組成物のペレット5重量部と(B)成分のポリプロピレン系熱可塑性エラストマー〔三井石油化学工業社製、ミラストマー5030N, MFR=50 (g/10min), 荷重10kg〕95重量部を220℃に設定した二軸押出機に投入して熔融混練して押出したストランドをペレット化した。これを射出成形して試験片を作製して物性を測定して表2に示した。

【0033】【実施例2～3】表2に示した配合によって実施例1と同様にして、二軸押出機に投入して熔融混練して押出したストランドをペレット化した。これを射出成形して試験片を作製して物性を測定して表2に示した。

た。

【0034】【比較例1】表2に示した配合によって参考例の(A)成分の繊維強化熱可塑性組成物を使用しない以外は実施例1と同様にして試験片を得た。結果を表2に示した。

【0035】【比較例2】表2に示した配合によつ参考例1の(A)成分の繊維強化熱可塑性組成物30重量部、(B)成分70重量部とした以外は実施例1と同様にして試験片を得て、結果を表2に示した。

【0036】【実施例4】表2に示した配合によつ参考例2の(A)成分の繊維強化熱可塑性組成物10重量部、(B)成分90重量部とした以外は実施例1と同様にして試験片を得て、結果を表2に示した。

【0037】【実施例5】表2に示した配合によつ参考例3の(A)成分の繊維強化熱可塑性組成物と(B)成分を配合した以外は実施例1と同様にして試験片を得て、結果を表2に示した。

【0038】【実施例6】表2に示した配合によつ参考例3の(A)成分の繊維強化熱可塑性組成物と(B)成分としてポリプロピレン系熱可塑性エラストマー〔三井石油化学工業社製、ミラストマー4800N, MFR=25 (g/10min), 荷重2.16kg〕を配合した以外は実施例1と同様にして試験片を得て結果を表2に示した。【比較例3】

【0039】表2に示した配合によつ参考例3の(A)成分の繊維強化熱可塑性組成物30重量部、実施例6の(B)成分とした以外は実施例1と同様にして試験片を得て結果を表2に示した。

【0040】

【表2】



成分(重量部)	実施例						比較例		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
参 1	5	10	15				0	30	
配 考 2				10					
例 3					10	15			30
合TPE1*95	90	85	90	90			100	70	
TPE2*						85			70
強度(kg/cm <sup>2</sup> )	49	45	43	170	160	189	46	53	130
伸び(%)	550	550	500	510	540	180	500	150	30
100%*	16	23	30	44	30	180	13	53	-
線膨張係数*20	15	11	11	12	8	31	9	7	
耐傷付性	○	○	○	○	○	○	×	△	△

\* TPE1&TPE2:三井化学社製 ミラストマー5030N&M4800N

\* 100%応力:(kg/cm<sup>2</sup>), \* 線膨張係数:cm/cm/°C×10<sup>-3</sup>

【0041】

【発明の効果】本発明のポリアミド繊維強化エラストマー組成物は成形性が良好で外観が優れ且つ、微細な繊維で補強されているので機械的物性（強度、弾性率）に優

れる。また、耐傷付性に優れているのでマイクロな破壊強度特性を有すると共に線膨張係数が小さいので高温での優れた寸法安定性を示す。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.6

C08L 77:00)

識別記号

F I